

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 56 137 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 30 B 15/10**  
C 30 B 29/06  
C 04 B 38/00

⑳ Aktenzeichen: 101 56 137.7  
㉔ Anmeldetag: 15. 11. 2001  
㉓ Offenlegungstag: 28. 5. 2003

DE 101 56 137 A 1

㉑ Anmelder:  
Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE

㉒ Vertreter:  
Rimböck, K., Dr., 81737 München

㉕ Erfinder:  
Schwertfeger, Fritz, Dipl.-Chem. Dr., 84453  
Mühldorf, DE; Szillat, Holger, Dipl.-Chem. Dr., 84547  
Emmerting, DE; Frey, Christoph, Dipl.-Phys. Dr.,  
84489 Burghausen, DE; Lambert, Ulrich, Dipl.-Min.  
Dr., 84547 Emmerting, DE; Frauenknecht, Axel,  
Dipl.-Ing., 84489 Burghausen, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
DE 199 43 103 A1  
DE 33 02 745 A1  
US 50 53 359  
EP 07 53 605 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤4 Verfahren zur Herstellung eines Kieselglastiegels mit kristallinen Bereichen aus einem porösen Kieselglasgrünkörper
- ⑤7 Verfahren zur Herstellung eines Kieselglastiegels, dadurch gekennzeichnet, daß
- a) ein poröser amorpher Kieselglasgrünkörper hergestellt wird, der mit mindestens einer Substanz infiltriert ist, die eine Kristallisation eines Kieselglastiegels fördert
  - b) der infiltrierte Kieselglasgrünkörper getrocknet wird,
  - c) mit einem Metall oder Halbmetall gefüllt wird und
  - d) für einen Zeitraum von 1 h bis 1000 h auf eine Temperatur von 900 bis 2000°C erhitzt wird.

DE 101 56 137 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Kieselglastiegels mit definierten kristallinen Bereichen aus einem porösen Kieselglasgrünkörper und die Verwendung des Verfahrens zum Ziehen von Si-Einkristallen nach dem Czochralski Verfahren (CZ-Verfahren).

[0002] Bei der Herstellung von Si-Einkristallen mittels CZ-Verfahren spielt die Qualität der verwendeten Quarzglas-  
 5 Tiegels eine entscheidende Rolle in Bezug auf die Eigenschaften des herzustellenden Kristalls und die maximal erreichbare Ausbeute an einkristallinem Material. Beim Standardziehprozess werden Quarzglas-  
 10 Tiegels verwendet, die aus kristallinen  $\text{SiO}_2$  Partikeln (z. B. Quarzsand) in einem Schmelzprozess, in der Regel im Lichtbogen, geschmolzen werden. Dabei wird eine geschlossene, amorphe, verglaste Innenschicht, in die möglichst wenige und soweit vorhanden möglichst  
 15 kleine Blasen eingeschlossen sein sollen, und ein vollständig verglaste Außenkörper mit niedriger Porosität gebildet. Verunreinigungen der inneren Oberfläche des Tiegels, die während des Herstellungsprozesses aufgebracht werden oder während der Herstellung und dem nachfolgenden CZ-Verfahren aus dem Ausgangsmaterial zur Oberfläche diffundieren,  
 20 führen während des CZ-Verfahrens zur Korrosion der inneren Oberfläche. Das Auftreten der Korrosion ist bei amorphen Quarzglas-  
 25 Tiegeln ein begrenzender Faktor für die Zeitdauer, innerhalb der die Herstellung von einkristallinem Material möglich ist.

[0003] Diese Korrosionserscheinungen werden vermieden durch Aufbringen von Materialien, die ein oberflächennahes Kristallisieren der amorphen verglasten Schicht während des CZ-Verfahrens bedingen. Ein entsprechendes Verfahren ist z. B. in dem Patent EP 0 753 605 B1 beschrieben. Ferner ist beschrieben, dass die mechanische Stabilität der Quarz-  
 20 glas-  
 25 Tiegels erhöht werden kann, wenn auch eine Kristallisation der Außenseite des Tiegels hervorgerufen wird. Der Nachteil der beschriebenen Methoden besteht darin, dass die eine Kristallisation hervorruftenden Chemikalien auf die amorph verglaste innere Oberfläche eines Tiegels, oder im Falle der Beschichtung der Tiegelaußenseite, auf einen verglasten Körper niedriger Porosität aufgebracht werden. Die dann im CZ-Verfahren entstehende kristalline Quarzschicht erreicht nur eine Dicke von weniger als 1 mm bei Beschichtung der Tiegelinnauseite und weniger als 2 mm bei Beschichtung der Tiegelaußenseite. Dies bedeutet, dass bei Beschichtung der Tiegelaußenseite der Erhöhung der Stabilität des Tiegels enge Grenzen gesetzt sind.

[0004] Bei Beschichtung der Tiegelinnauseite führt die sich im CZ-Verfahren ausbildende, sehr dünne kristalline Schicht zu mechanischen Spannungen zwischen dem kristallinen und dem amorphen Bereich des Quarzglas-  
 30 Tiegels. Diese beruhen auf den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der unterschiedlichen mechanischen Stabilität der amorphen und kristallinen Modifikationen des Tiegelmateri-  
 35 als in Abhängigkeit von der Temperatur. Diese Spannungen können dazu führen, dass Quarzteilchen von der inneren Oberfläche des Tiegels abplatzen und über die Si-Schmelze zum wachsenden Kristall gelangen, wo sie unerwünschte Versetzungen hervorrufen. Zudem können unter der dünnen kristallinen Schicht der inneren Oberfläche des Tiegels die im amorphen Ausgangsmaterial vorhandenen Blasen während des CZ-Verfahrens mit unverminderter Geschwindigkeit wachsen und beim Aufplatzen ebenfalls zur Emission von Quarzpartikeln in die Si-Schmelze beitragen.

[0005] Eine Erhöhung der Dicke der kristallinen Schicht durch Einbringen von Substanzen, die ein späteres Kristallisieren der amorphen Quarz-  
 40 Tiegels fördern, in das Material, welches mittels bekannter Schmelzverfahren zu einem Quarzglas-  
 45 Tiegels verarbeitet wird, ist nicht möglich, da der Tiegels bereits während der Herstellung (beim Schmelzen) zu Kristallisieren beginnt und sich dann beim Abkühlen des Tiegels z. B. aufgrund der literaturbekannten  $\beta$ - in  $\alpha$ -Cristobaliumwandlung Risse im Tiegels bilden, die den Tiegels unbrauchbar machen.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher ein Verfahren zur Herstellung eines Kieselglastiegels zur Verfügung zu stellen, welches zu einem Tiegels führt, der die beschriebenen und aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile beim Ziehen von Einkristallen, vorzugsweise Si-Einkristallen mittels des CZ-Verfahrens, nicht aufweist.

[0007] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren, daß dadurch gekennzeichnet ist, daß

- a) ein poröser amorpher Kieselglasgrünkörper hergestellt wird, der mit mindestens einer Substanz infiltriert ist, die eine Kristallisation eines Kieselglastiegels fördert
- b) der infiltrierte Kieselglasgrünkörper getrocknet wird,
- c) mit einem Metall oder Halbmetall gefüllt wird und
- d) für einen Zeitraum von 1 h bis 1000 h auf eine Temperatur von 900 bis 2000°C erhitzt wird.

[0008] Im erfindungsgemäßen Verfahren bildet sich während oder nach dem Aufschmelzen des Metalls oder Halbmetalls in situ im Kieselglastiegel eine kristalline Phase, bevorzugt Cristobalit. Beim gleichzeitigen Ziehen eines Einkristalls aus dem aufgeschmolzenen Metall oder Halbmetall, beispielsweise eines Si-Einkristalles nach dem CZ-Verfahren, treten die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile nicht auf.

[0009] Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist unter einem Kieselglasgrünkörper ein aus amorphen  $\text{SiO}_2$  Partikeln (Kieselglas) durch Formgebungsschritte hergestellter poröser amorpher Formkörper in Tiegelform zu verstehen.

[0010] Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist unter einem Kieselglastiegel ein durch Sintern und/oder Schmelzen eines Kieselglasgrünkörpers hergestellter Formkörper in Tiegelform zu verstehen.

[0011] Als Ausgangsmaterialien für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Kieselglasgrünkörper sind bekannt. Sie sind z. B. in den Patentschriften US 5053359 oder DE-A-199 43 103 beschrieben.

[0012] Der Kieselglasgrünkörper wird, wie z. B. in DE-A-199 43 103 beschrieben, ganz oder teilweise mit einer Verbindung versetzt, die eine Kristallisation des  $\text{SiO}_2$ , bevorzugt eine Cristobalitbildung, fördert oder bewirkt. Dazu geeignet sind alle dem Fachmann bekannten Verbindungen. Als Beispiele seien die in EP 0753605, US 5053359 oder GB 1428788 beschriebenen Verbindungen genannt.

[0013] Bevorzugt ist eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe Barium-Aluminium- und Borverbindungen und deren Gemische. Besonders bevorzugt ist  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , Bariumoxid, Bariumcarbonat oder Aluminiumoxid. Ganz besonders bevorzugt ist  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , Bariumoxid oder Bariumcarbonat.

[0014] Die Verbindung kann vor und/oder nach der Tiegelformung dem Ausgangsmaterial zur Herstellung des Kieselglasgrünkörpers zugegeben werden. Dies kann mit im Stand der Technik bekannten Methoden erfolgen. Wenn die Zugabe nach der Tiegelformung erfolgen soll, so handelt es sich um ein Aufbringen auf und/oder Eindringen in die Oberfläche des Kieselglasgrünkörpers. Dies kann sowohl vor der Trocknung als auch nach der Trocknung des Kieselglasgrünkörpers erfolgen.

[0015] Die Zugabe der Verbindung erfolgt in flüssiger und/oder fester Form. Werden die Verbindungen in flüssiger Form zugegeben, so handelt es sich dabei bevorzugt um Lösungen derselben. Als Lösungsmittel kommen dabei prinzipiell alle Lösemittel in Frage, in denen sich die jeweilige Substanz in hinreichender Konzentration löst. Bevorzugtes Lösungsmittel ist Wasser.

[0016] Die Konzentration der Verbindungen in der Lösung liegt vorzugsweise zwischen 0,001 und 100 Gew.%, bevorzugt zwischen 0,001 und 10 Gew.%, besonders bevorzugt zwischen 0,001 und 1 Gew.%. 10

[0017] Die Lösungen können ein oder mehrmals gezielt z. B. durch Sprühen, Tauchen oder Tränken aufgebracht werden. Da es sich um offenporige Kieselglasgrünkörper handelt, dringt dabei die Lösung mit Hilfe der Kapillarkräfte in den Poren in den Kieselglasgrünkörper ein und benetzt dort bevorzugt die Oberfläche der Poren. Auch eine ein oder mehrmalige gezielte elektrophoretische Abscheidung der im jeweiligen Lösungsmittel gelösten Substanzen in den Poren des Kieselglasgrünkörpers ist möglich. 15

[0018] Anschließend wird der Kieselglasgrünkörper getrocknet. Optional kann auch zwischen den einzelnen Aufbringsschritten getrocknet werden. Dies geschieht bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels. Im Falle von Wasser als Lösungsmittel bevorzugt zwischen 40°C und 100°C, besonders bevorzugt zwischen 70°C und 95°C. Optional kann die Trocknung auch unter Vakuum erfolgen. 20

[0019] Auf diese Weise lassen sich ein oder mehrere Bereiche bzw. Schichten im Kieselglasgrünkörper erzeugen, in denen die Porenoberfläche mit den genannten Verbindungen ganz oder teilweise belegt ist. Ferner können die Konzentrationen auf der Porenoberfläche wie jeweils erwünscht eingestellt werden.

[0020] Insbesondere kann eine Tiegelwand mit einer verbindungshaltigen Innen- und/oder Außenschicht einer jeweils erwünschten Dicke oder auch eine vollständig im Inneren der Tiegelwand befindliche verbindungshaltige Schicht oder auch ein vollständig mit den oben aufgeführten Verbindungen durchsetzter Kieselglasgrünkörper erzeugt werden. 25

[0021] Werden die Verbindungen in fester Form eingesetzt, so werden sie bevorzugt bereits der SiO<sub>2</sub>-haltigen Dispersion aus der ein tiegelförmiger Kieselglasgrünkörper gebildet wird, zugegeben. Die Verbindungen sind in allen Partikelgrößen und -formen einsetzbar, bevorzugt werden jedoch Partikel in der Größenordnung der für die Dispersion verwendeten SiO<sub>2</sub>-Partikel verwendet. Vorzugsweise werden alle Partikel in der Dispersion möglichst homogen verteilt. Die Herstellung der Dispersion sowie die Zugabe zu und Verteilung der partikelförmigen Verbindungen in der Dispersion erfolgt nach dem Fachmann bekannten Methoden. Die Herstellung des Formkörpers aus dieser Dispersion erfolgt ebenfalls mittels der üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise aus DE 199 43 103 bekannt sind. 30

[0022] Im Unterschied zur Zugabe in flüssiger Form sind die Verbindungen bei Zugabe in fester Form nicht nur auf der Oberfläche der Poren des getrockneten Kieselglasgrünkörpers verteilt, sondern auch zwischen den SiO<sub>2</sub>-Partikeln, die den Tiegel bilden. 35

[0023] Darüber hinaus ist auch eine elektrophoretische Abscheidung der Verbindungspartikel in den Poren eines Kieselglasgrünkörpers möglich.

[0024] Vorzugsweise werden 0,01 bis 1000 µg Verbindung pro g SiO<sub>2</sub> besonders bevorzugt 0,01 bis 500 µg Verbindung pro g SiO<sub>2</sub>, insbesondere bevorzugt 0,01 bis 100 µg Verbindung pro g SiO<sub>2</sub> in den Kieselglasgrünkörper eingebracht. 40

[0025] Ferner kann, wie in US 4018615 beschrieben, eine Kristallisation erreicht werden, wenn kristalline SiO<sub>2</sub> Partikel der Dispersion und/oder dem porösen Kieselglasgrünkörper zugesetzt werden. Die kristallinen SiO<sub>2</sub> Partikel sollten dabei bevorzugt die selben Partikelgrößen aufweisen, wie die amorphen Partikel, die den Kieselglasgrünkörper bilden.

[0026] Ein beispielsweise auf eine der vorstehenden Weisen erhaltener Kieselglasgrünkörper wird bevorzugt einer Temperaturbehandlung (Ansinterung) unterzogen. Vorzugsweise geschieht dies bei Temperaturen zwischen 500°C und 1300°C, besonders bevorzugt zwischen 800°C und 1100°C. Vorzugsweise geschieht dies für eine Zeit von 1 bis 180 min., bevorzugt für eine Zeit von 1 bis 60 min. Dabei kommt es zu einem Ineinanderfließen der Korngrößen, wobei sich sogenannte Kornhalse ausbilden. Dies führt zu einer erhöhten mechanischen Stabilität des Kieselglasgrünkörpers. Bei dieser Temperaturbehandlung muß jedoch eine offene Porosität des Kieselglasgrünkörpers erhalten bleiben. 50

[0027] Ein auf diese Weise hergestellter Kieselglasgrünkörper wird mit einem oder mehreren Metallen oder Halbmetallen gefüllt. Die Metalle oder Halbmetalle liegen dabei bevorzugt in Form von Brocken und/oder Granulat und/oder Pulver vor.

[0028] Es können prinzipiell alle bekannten Metalle oder Halbmetalle oder deren Mischungen verwendet werden. Bevorzugt ist jedoch poli- und/oder einkristallines Silizium, besonders bevorzugt hochreines poli- oder einkristallines Silizium oder Mischungen derselben. 55

[0029] Der mit einem Metall oder Halbmetall gefüllte Kieselglasgrünkörper wird bevorzugt innerhalb von 10 bis 1500 Minuten soweit erhitzt, dass in der Metallschmelze eine Temperatur zwischen 1000 und 1600°C, besonders bevorzugt zwischen 1300 und 1500°C herrscht. Beim Erhitzen kommt es vor, während und nach dem Aufschmelzen der Metalle zur Kristallisation in den Bereichen im Kieselglastiegel, die mit den Substanzen versetzt sind, die eine Kristallisation fördern. Bei der Kristallisation entstehen bevorzugt Cristobalitstrukturen. 60

[0030] Die Konzentration an kristallinem SiO<sub>2</sub> läßt sich vorzugsweise durch die Art und Konzentration der Substanzen, die eine Kristallisation fördern sowie durch die Temperatur und die Dauer der Temperatureinwirkung steuern.

[0031] Durch geeignete Wahl der Schmelzbedingungen für das polykristalline Silicium läßt sich das Sinter- und Kristallisationsverhalten des Kieselglastiegels beeinflussen. Bei einem mit der insbesondere bevorzugten Konzentration der die Kristallisation fördernden Verbindung von 0,01 bis 100 µg Verbindung pro g SiO<sub>2</sub> hergestellten Kieselglasgrünkörper wird besonders bevorzugt eine Zeitdauer von 40 bis 800 Minuten bis zum Erreichen einer Temperatur des Kieselglasgrünkörpers von 1300°C gewählt. Unter diesen Bedingungen entsteht eine geschlossene und vollständig kristallisierte 65

Oberfläche der Tiegelninnenseite bevor flüssiges Metall oder Halbmetail, vorzugsweise Silicium, in Kontakt mit der Tiegelfwand kommt. Anschließend wird die Temperatur innerhalb von 20 bis 700 Minuten auf das für das Ziehen eines Einkristalls erforderliche Temperaturniveau, bevorzugt auf den Bereich von 1300°C bis 1500°C, erhöht.

[0032] Nach dem Aufschmelzen des Metalls oder Halbmetalls, vorzugsweise des polykristallinen Siliciums, kann unter Verwendung der aus dem Stand der Technik bekannten Parameter ein Einkristall gezogen werden.

[0033] Überraschend zeigt sich, dass das Sauerstoffniveau in einem Kristall, der aus einem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Kieselglastiegel gezogen wurde, höher liegt als in einem Kristall, der aus einem herkömmlichen Quarztiegel gezogen wurde. Die Dichte von Sauerstoffpräzipitaten im Einkristall nach Standardtemperaturbehandlung (4 h 780°C, 16 h 1000°C) liegt jedoch dennoch deutlich niedriger als bei Kristallen aus herkömmlichen Quarztiegeln. Vermutlich wirkt die dicke, im erfindungsgemäßen Verfahren gebildete kristalline Schicht als Diffusionsbarriere für Verunreinigungen, die anderenfalls über die Si-Schmelze in den Si-Einkristall gelangen und dort als Keime für die Sauerstoffpräzipitate wirken.

[0034] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht damit zugleich das Ziehen eines Einkristalls. Vorzugsweise handelt es sich um einen Si-Einkristall der mittels eines CZ-Verfahrens gezogen wird.

[0035] Die Erfindung betrifft somit auch ein Verfahren zum Ziehen eines Einkristalles aus einer Schmelze eines Metalles oder Halbmetalles in einem Tiegel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Tiegel ein Kieselglasgrünkörper eingesetzt wird, der mit einer die Kristallisation, bevorzugt die Cristobalitbildung, fördernden Substanz infiltriert ist.

[0036] Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung eines Kieselglasgrünkörpers der mit einer die Cristobalitbildung fördernden Substanz infiltriert ist, zum Ziehen eines Einkristalles.

[0037] Vorzugsweise handelt es sich bei dem Einkristall um einen Si-Einkristall.

[0038] Eine im erfindungsgemäßen Verfahren gebildete dicke kristalline Tiegelninnenschicht bietet folgende Vorteile für ein gleichzeitig durchgeführtes Einkristallziehen:

Die Wachstumsgeschwindigkeit von Gasblasen, die im Ausgangsmaterial vorhanden sind, ist im kristallinen Bereich aufgrund der höheren Viskosität von kristallinem Quarz im Vergleich zu amorphem Quarzglas deutlich reduziert.

[0039] Die Wahrscheinlichkeit der Emission von Quarzteilen in die Si Schmelze ist durch Erzeugung einer kristallinen Innenschicht von mehr als 1 mm Dicke deutlich verringert. Dies wirkt sich positiv auf die versetzungsfreie Kristallausbeute aus. Die Verringerung der Emission von Quarzteilen in die Schmelze beruht auf der langsameren Wachstumsgeschwindigkeit der Gasblasen und der an der inneren Oberfläche des Tiegels reduzierten mechanischen Spannung. Die mechanische Spannung ist im Vergleich zu bekannten Quarzglasiegeln mit dünner kristalliner Innenschicht dadurch reduziert, daß der Übergang von der kristallinen auf die amorphe Struktur in das Innere der Tiegelfwand verschoben ist.

[0040] Aufgrund der niedrigeren Beweglichkeit von Verunreinigungsatomen in kristallinem Quarz im Vergleich zu amorphem Quarz, können kristalline Schichten als Diffusionsbarriere zum Schutz der Si-Schmelze vor Verunreinigungen eingesetzt werden. Die Wirkung einer kristallinen Oberflächenschicht als Diffusionsbarriere zeigt sich im reduzierten Sauerstoffpräzipitationsniveau im Einkristall (Fig. 1). Das bei Verwendung derartiger Tiegel reduzierte Verunreinigungsniveau der Si-Schmelze führt zu einer geringeren Zahl von Keimen im Kristall, an denen sich während der Abkühlphase Sauerstoffausscheidungen bilden können.

[0041] Eine im erfindungsgemäßen Verfahren gebildete kristalline Außenschicht bietet folgende Vorteile für ein gleichzeitig durchgeführtes Einkristallziehen:

Eine kristalline Außenschicht von vorzugsweise wenigstens 2 mm Dicke erhöht die mechanische Stabilität des Tiegels.

[0042] Die Dicke einer kristallinen Schicht kann so angepasst werden, dass der Tiegel, während er in der Schmelzphase des CZ-Verfahrens sintert, keine Änderung seiner geometrischen Abmessungen erfährt.

[0043] Eine im erfindungsgemäßen Verfahren gebildete im inneren der Tiegelfwand befindliche kristalline Schicht bietet folgende Vorteile für ein gleichzeitig durchgeführtes Einkristallziehen:

Eine im Inneren des Kieselglastiegels befindliche kristalline Schicht stellt bei den im Ziehverfahren (beispielsweise dem CZ-Verfahren) herrschenden hohen Temperaturen eine wirkungsvolle Diffusionsbarriere für Verunreinigungselemente dar und bietet die Möglichkeit, Bereiche des Tiegels, die mit hochreinen Materialien gefertigt werden, von solchen mit minderer Materialqualität zu trennen. Die Herstellkosten für Tiegel, bei denen die mit flüssigem Metall (z. B. Si) in Kontakt tretenden Materialien höchsten Reinheitsanforderungen genügen müssen, lassen sich dadurch deutlich senken.

[0044] Ein besonderer Vorteil beim Ziehen von Einkristallen ergibt sich, wenn ein Kieselglastiegel verwendet wird, der während der Aufheizphase des CZ-Verfahrens vollständig in kristallinen Quarz umgewandelt wird. Dazu wird der homogen mit der die Kristallisation fördernden Verbindung in der oben beschriebenen Konzentration durchsetzte Kieselglasgrünkörper im befüllten Zustand innerhalb von 50 bis 1500 Minuten auf eine Temperatur von 1300°C erhitzt. Im Anschluss wird die Temperatur auf das für das Ziehen von Einkristallen erforderliche Temperaturniveau, bevorzugt auf den Temperaturbereich von 1300°C bis 1500°C, erhöht. Aufgrund der höheren mechanischen Stabilität eines solchen Tiegels kann die Wandstärke reduziert werden. Dadurch können die Tiegel kostengünstiger gefertigt werden. Die aus der Literatur bekannte Erhöhung der Stabilität von Quarzglasiegeln durch Dotierung mit z. B. Aluminiumoxiden kann entfallen, d. h. bei gleicher Stabilität haben die vollständig kristallisierten Tiegel ein deutlich niedrigeres Verunreinigungsniveau. Zudem ist die Beweglichkeit der vorhandenen Verunreinigungen durch die kleinere Diffusionskonstante in kristallinem SiO<sub>2</sub> im Vergleich zu amorphem SiO<sub>2</sub> deutlich reduziert, wodurch das Verunreinigungsniveau der Si Schmelze und damit des gezogenen Si-Einkristalls sinkt. Die höhere Viskosität des kristallinen SiO<sub>2</sub> bedingt zudem eine Verringerung der Wachstumsgeschwindigkeit von Gasblasen, die während des Herstellungsprozesses im Material eingeschlossen wurden. Damit verringert sich die Gefahr, dass aufplatzende Blasen Quarzpartikel in die Si Schmelze emittieren. Der vollständig kristalline Tiegel zeigt zudem während des Kontaktes mit flüssigem Si keine Korrosionserscheinungen auf der Tiegelninnenseite. Zudem werden, aufgrund der homogenen Materialeigenschaften, mechanische Spannungen zwischen kristallinen und amorphen Bereichen vermieden. Die Möglichkeit, unterschiedlich reine Ausgangsmaterialien für Innenschicht und Außenschicht der Kieselglastiegel zu verwenden, besteht jedoch weiterhin.

[0045] In Abhängigkeit der Konzentration der die Kristallisation hervorrufoenden Substanz kann die Struktur der Tiegeloberfläche von geschlossen und porenfrei vorzugsweise bei einer Konzentration von 0.01 bis 100 µg Verbindung pro

# DE 101 56 137 A 1

g  $\text{SiO}_2$  bis zu sehr offenporiger Struktur bei vorzugsweise bei einer Konzentration von 100 bis 1000  $\mu\text{g}$  Verbindung pro g  $\text{SiO}_2$  variiert werden. Die offenporige Struktur besitzt gegenüber der geschlossenen eine deutlich größere von Si benetzte Oberfläche. Dies führt zu einer Erhöhung des Sauerstoffeintrages in die Si-Schmelze und stellt ein geeignetes Mittel zur Erhöhung der Sauerstoffkonzentration eines Kristalls dar.

[0046] Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

## Beispiel 1

### Herstellung eines Kieselglasgrünkörpers

[0047] In bidesülliertes  $\text{H}_2\text{O}$  wurden unter Vakuum mit Hilfe eines kunststoffbeschichteten Mischers hochreines Fumed und Fused Silica homogen, blasenfrei und ohne Metallkontamination dispergiert. Die so hergestellte Dispersion wies einen Feststoffgehalt von 83,96 Gew. % auf (95% Fused und 5% Fumed Silica). Die Dispersion wurde mittels eines in der keramischen Industrie weit verbreiteten sogenannten Rollerverfahrens in einer kunststoffbeschichteten Außenform zu einem 14" Tiegel geformt. Nach einer Antrocknung von 1 Stunde bei einer Temperatur von 80°C konnte der Tiegel entformt und bei etwa 200°C innerhalb von 24 Stunden zu Ende getrocknet werden. Der getrocknete offenporige Kieselglasgrünkörper wies eine Dichte von ca. 1,62 g/cm<sup>3</sup> und eine Wandstärke von 9 mm auf.

[0048] Der Kieselglasgrünkörper wurde mit 40 g einer 0,2 Gew. % wäßrigen BaOH Lösung innen und außen gleichmäßig besprüht. Dabei wurde eine innere und eine äußere Schicht von jeweils 3 mm Schichtdicke mit Bariumhydroxid infiltriert. Die Konzentration an Barium in diesen Schichten betrug dabei 46  $\mu\text{g}$  pro Gramm  $\text{SiO}_2$ . Der Tiegel wurde bei 200°C für 4 Stunden getrocknet.

## Beispiel 2

### Herstellung des Kieselglastiegels und gleichzeitiges Ziehen eines Einkristalls

[0049] Der Kieselglasgrünkörper mit einem Durchmesser von 14" aus Beispiel 1 wurde in einen zum CZ Ziehen von Si-Einkristallen üblichen Stütztiegel aus Graphit gesetzt und mit 28 kg polykristallinem Silicium befüllt. Die zum Schmelzen des Siliciums verwendeten Vorgaben für die elektrische Leistung wurden so modifiziert, dass im Radiusbereich des Kieselglasgrünkörpers eine Temperatur von 1300°C innerhalb von 80 Minuten erreicht wurde. Unter diesen Bedingungen war die Umwandlung des porösen Kieselglases in Cristobalit erfolgt, bevor flüssiges Silicium in Kontakt mit der Wand des Kieselglastiegels gekommen ist. Die Schmelzzeit erhöht sich gegenüber dem Standardverfahren um 20%.

[0050] Nach dem Aufschmelzen des Siliciums wird ein Impfkristall in die Schmelze getaucht, an dem der Kristall zu wachsen beginnt. Der Kristallziehvorgang erfolgt nach dem dem Fachmann geläufigen Verfahren unter Herstellung eines Dünnhalses zur Elimination von unerwünschten Versetzungen, der anschließenden Vergrößerung des Durchmessers im Schulter- oder Konusbereich bis zum gewünschten Solldurchmesser und der weiteren Herstellung eines zylindrischen Einkristalls. Um den Einkristall ohne Versetzung von der Schmelze trennen zu können, wird am Ende des zylindrischen Teils ein Endkonus gezogen, indem der Durchmesser des Kristalls über eine vorgegebene Länge auf Null reduziert wird. Im vorliegenden Beispiel betrug der Durchmesser im zylindrischen Bereich des Einkristalls 129 mm. Während des Ziehprozesses entstand sowohl eine innere als auch eine äußere 100%ige kristalline Schicht aus Cristobalit (Fig. 1):

## Beispiel 3

### Untersuchung des Anteils amorpher und kristalliner Phase im Kieselglastiegel

[0051] Die Abhängigkeit des Anteils amorpher und kristalliner Phase im Kieselglastiegel von der Temperatur und der Zeit wurde an einem Tiegel der gemäß Beispiel 1 unter Vorhandensein von 32  $\mu\text{g}$  Barium pro g  $\text{SiO}_2$  hergestellt wurde untersucht. Das Ergebnis ist in Tab. 1 wiedergegeben:

Tab. 1

Temperatur [°C]	Zeit [h]	Kristalliner Anteil (Cristobal) [Gew. %]
200	1	0
200	10	0
1000	0,5	<0,1
1000	2	0,5
1000	10	3,5
1200	2	10
1200	10	50
1500	2	100

## Beispiel 4

Bestimmung der Eigenschaften von Kristallen, die mit herkömmlichen Quarztiegeln hergestellt wurden, und eines Kristalls der mittels des erfindungsgemäß hergestellten Kieselglastiegels hergestellt wurde

[0052] Von dem erfindungsgemäßen Kristall aus Beispiel 2 wurden an mehreren Stellen entlang der Achse des zylindrischen Bereiches Testscheiben zur Bestimmung des interstitiellen Sauerstoffgehaltes des Kristalls mittels FTIR (Fourier Transformation Infrared Spectroscopy) nach ASTM Standard entnommen. Als Vergleichsbasis dienen Messergebnisse von Einkristallen, zu deren Herstellung herkömmliche, amorphe Quarztiegel verwendet wurden. Die Prozessparameter während des Wachstums des Kristalls waren vom Dünnhals bis zum Endkonus für den erfindungsgemäßen Kristall aus Beispiel 2 und die Einkristalle der Vergleichsgruppe identisch.

[0053] Der Gehalt an interstitiellem Sauerstoff (Oi-Gehalt) des erfindungsgemäß hergestellten Tiegels lag um  $1 \cdot 10^{17}$  at/cm<sup>3</sup> höher als der Oi-Gehalt eines herkömmlichen Quarztiegels (siehe Fig. 2).

[0054] Die Dichte von Sauerstoffpräzipitaten nach Standardtemperaturbehandlung lag jedoch dennoch deutlich niedriger als bei herkömmlichen Quarztiegeln (siehe Fig. 3).

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Kieselglastiegels, **dadurch gekennzeichnet**, daß
  - a) ein poröser amorpher Kieselglasgrünkörper hergestellt wird, der mit mindestens einer Substanz infiltriert ist, die eine Kristallisation eines Kieselglastiegels fördert
  - b) der infiltrierte Kieselglasgrünkörper getrocknet wird,
  - c) mit einem Metall oder Halbmetail gefüllt wird und
  - d) für einen Zeitraum von 1 h bis 1000 h auf eine Temperatur von 900 bis 2000°C erhitzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kieselglasgrünkörper zwischen Verfahrensschritt b) und Verfahrensschritt c) einer Temperaturbehandlung unterzogen wird, bei der es zu einer Kornhalsbildung kommt, jedoch eine offene Porosität des Kieselglasgrünkörpers erhalten bleibt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 **dadurch gekennzeichnet**, daß als eine Kristallisation des Kieselglastiegels fördernde Substanz eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Barium-, Aluminium- und Borverbindungen, bevorzugt Ba(OH)<sub>2</sub>, Bariumoxid und Bariumcarbonat verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3 **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verbindung in flüssiger Form durch Sprühen, Tauchen oder Tränken aufgebracht wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3 **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verbindung in fester Form verwendet wird und einer SiO<sub>2</sub>-haltigen Dispersion aus der der Kieselglasgrünkörper geformt wird, zugegeben wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verbindung in einer Menge von 0,01 bis 1000 µg/g SiO<sub>2</sub> aufgebracht oder zugegeben wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Metall oder Halbmetail ausgewählt ist aus der Gruppe polikristallines Silicium, einkristallines Silicium, bevorzugt hochreines polikristallines Silicium oder einkristallines Silicium und Mischungen derselben.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß nach einem Aufschmelzen des Metalls oder Halbmetail ein Einkristall aus dem Tiegel gezogen werden.
9. Verfahren zum Ziehen eines Einkristalles aus einer Schmelze eines Metalles oder Halbmetail in einem Tiegel, **das dadurch gekennzeichnet ist**, daß als Tiegel ein ungesinterter oder angesinterter poröser amorpher Kieselglasgrünkörper eingesetzt wird, der mit einer Substanz infiltriert ist, die eine Kristallisation, bevorzugt eine Cristobalitbildung, fördernden Substanz infiltriert ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9 **dadurch gekennzeichnet**, daß der Einkristall ein Si-Einkristall ist.



# DE 101 56 137 A 1

11. Verwendung eines ungesinterten oder angesinterten porösen amorphen Kieselglasgrünkörpers der mit einer Cristobalit fördernden Substanz infiltriert ist, zum Ziehen eines Einkristalls.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

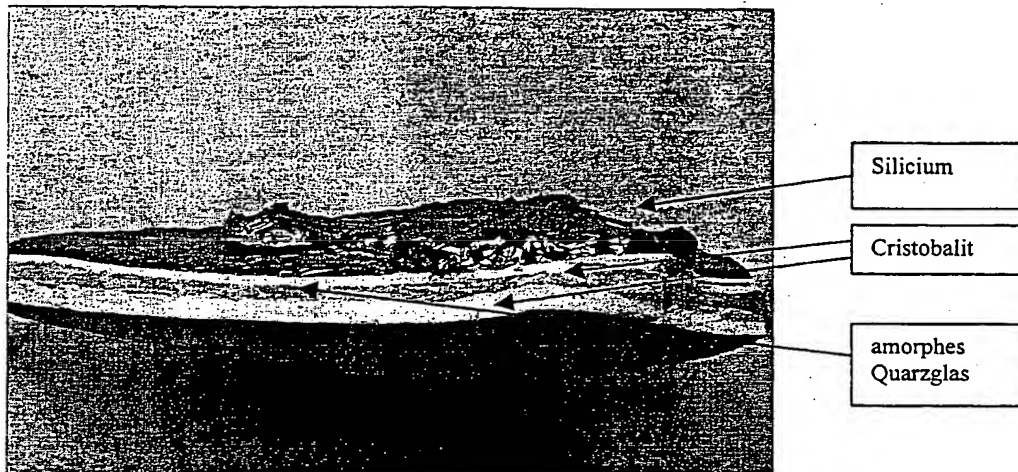


Fig. 2: Vergleich des Oi-Gehaltes von Kristallen, die mit herkömmlichen Quarztiegeln hergestellt wurden, mit einem aus dem erfindungsgemäßen Tiegel aus Beispiel 2 gezogenen Kristall.

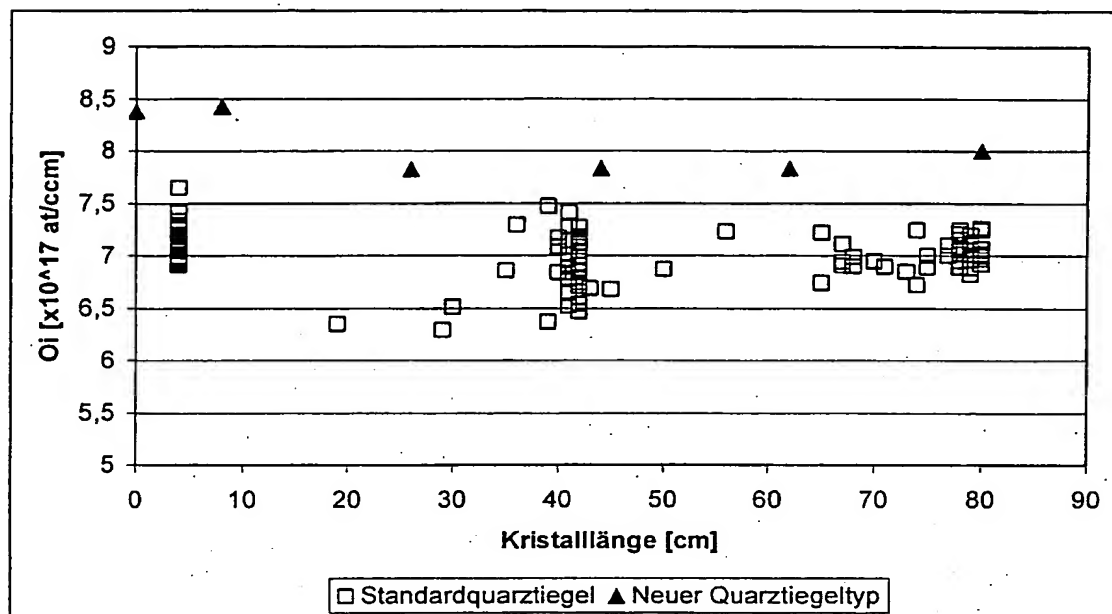


Fig. 3: Vergleich der Oi-Präzipitation bei Kristallen, die mit herkömmlichen Quarztiegeln hergestellt wurden, mit solchen, die mit den neuartigen Quarztiegeln gezogen wurden.

